

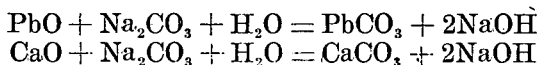
Über die neue Verbindung: $\text{Pb}_3\text{Ca}_2\text{J}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Von: A. ROMWALTER.

Während der Cyanierung der gerösteten goldhaltigen Bleierze wollte J. Széki den Cyangehalt des alkalischen Filtrates nach der Methode von Liebig-Deniges titrieren. Bei der Zugabe von H_2NOH und KJ zum Filtrat entstand ein gelblich-weißer anfangs mikrokristalliger Niederschlag. Bei weiterer KJ-Zugabe konnte dessen Menge nicht vermehrt werden. Beim Filtrieren erhielt man einen gelben krystallinen Niederschlag.

Im Glührrohr erhitzt bekam der Niederschlag eine dunkle Farbe. Anfangs destilliert neutral reagierendes Wasser ab, dann entsteht ein dunkles Sublimat. Nach dem Abkühlen bekam so der Rest, wie auch das Sublimat eine orangerote Farbe. An Pt-Draht erhitzt bekommt man für eine kurze Zeit eine blassblaue Flammenfärbung, die nach der spektroskopischen Untersuchung auf Kalium hinweist. Mit reduzierender Flamme des Lötrohres erhitzt, bekommt man Bleiregulus und die Kohle zeigt das charakteristische Bleisublimat. Mit cc. H_2SO_4 erhitzt wird J_2 freigesetzt. Diese Beobachtungen scheinen an PbJ_2 hinzuweisen, was mit der Farbe des Filtrates nicht in Einklang gebracht werden kann. So wurde das Filtrat analytisch untersucht.

Da der Niederschlag in heissem Wasser kaum löslich ist, so habe ich diesen durch Erwärmen mit $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_4\text{NNO}_3$ -Lösung über Wasserbad aufzuschliessen versucht. Ohne H_4NNO_3 -Zugabe können die Reaktionen:

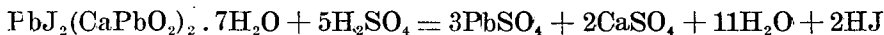


stören. Nach dem Aufschliessen habe ich das Gemisch an den Filter gebracht und gründlich ausgewaschen. Dabei wurde das Filtrat im Messkolben aufgefangen und bis zur Marke aufgefüllt. Das alkalische Filtrat war Blei- und Calciumfrei. In dem mit HNO_3 sauer gemachten Filtrat wurde die Jodionen-Menge als AgJ bestimmt. An dem Filter bleibt Blei und Calcium als Carbonat zurück. Dies wurde mit heisser Salzsäure gelöst, in Messkolben aufgefangen und der Calcium- und Blei-Gehalt der Lösung bestimmt.

Bei der Bestimmung des Krystallwassergehaltes der Verbindung zeigten sich die folgenden Schwierigkeiten: Beim Erhitzen der Verbindung in einem, in Kaliglasrohr gesetzten, Porzellanschiffchen auf 530°C geht nicht nur das Krystallwasser weg, sondern man bekommt an den kalten Teilen des Glasrohres ein gelbes Sublimat, so im oxydierenden, als im reduzierenden, bzw. im inerten Gasstrom. Da mit dem Gasstrom ein Teil der Verbindung weggeht, so konnte der Wassergehalt der Verbindung derweise nicht bestimmt werden.

Nach den Analysendaten hat die Verbindung die Zusammensetzung: $\text{PbJ}_2 = 41\%$, $\text{PbO} = 37,1\%$, $\text{CaO} = 9,7\%$. So kann die Verbindung die Formel: $\text{PbJ}_2(\text{CaPbO}_2)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ haben. D. h. sie kann als hydratisiertes Doppelsalz aufgefasst werden. Seine Zusammensetzung bedarf aber noch eine Kontrolle, da der Wassergehalt nur indirekter Weise bestimmt wurde.

Beim Fehlschlagen der Wassergehalts-Bestimmung, bei 530°C konnte eine konstante Gewichtsabnahme erreicht werden. Diese entspricht der Bleimenge, die als PbJ_2 angegeben wurde. Dem PbO und CaO entsprechende Pb - und Ca -Mengen wurden als PbO und CaO in dem Porzellanschiffchen wiedergefunden. Nach Abrauchen von $0,1310 \text{ g}$ der Verbindung mit $\text{cc H}_2\text{SO}_4$ bleibt $0,1351 \text{ g}$ PbSO_4 zurück. Nach der Reaktionsgleichung:

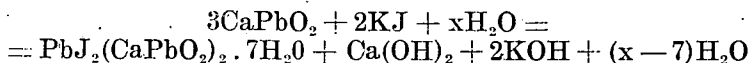


gerechnet sollte man $0,1352 \text{ g}$ bekommen. Durch die ausgezeichnete Übereinstimmung wird die Richtigkeit der angegebenen Formel bestätigt. Für die angegebene Formel sprechen noch die folgenden Beobachtungen:

Bekannt ist, die gute Löslichkeit von PbSO_4 in Alkalilangen. Die gute Löslichkeit des Gemisches von $\text{PbSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ konnte durch Löslichkeitsversuche bestätigt werden. Die Ursache davon ist die nach der Reaktion:

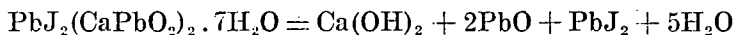


vor sich gehende Plumbitbildung. Ohne eingehenden Untersuchung dieses heterogenen Gleichgewichtes wurden die folgenden Versuche ausgeführt. Beim $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Überschuss habe ich das erwähnte Gemisch beim Luftabschluss längere Zeit hindurch mit Wasser gekocht. Aus dem klaren Filtrat, mit KJ konnte die Verbindung erhalten werden. Wurde ein Gemisch von $\text{PbSO}_4 + \text{KOH}$ in erwähnter Weise gekocht, so konnte mit KJ die Verbindung nicht erhalten werden. Wahrscheinlich ist die Pb -Ionenkonzentration in dieser Lösung zur Abscheidung von PbJ_2 nicht genügend. Demgegenüber ist die Löslichkeit der beschriebenen Verbindung zu deren Abscheidung nach der Reaktion:

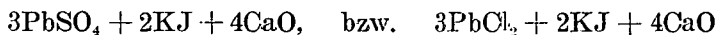


genug klein.

Im Sinne des Gesagten ist die erwähnte Beobachtung von J. Széki verständlich. Beim Rösten von PbSO_4 im Gegenwart von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (das zur Cynierung nötig ist) wird PbSO_4 teils in Lösung gebracht. Bei der Zugabe von KJ (beim Titrieren nach der Methode von Liebig-Deniges) entsteht die besprochene Verbindung. Es sind auch die, bei der Bestimmung des Krystallwassergehaltes sich zeigenden Schwierigkeiten verständlich. Beim Erhitzen verursacht der Krystallwassergehalt die Hydrolyse, bzw. die Zersetzung von CaPbO_2 unter Bildung von PbJ_2 . Das als $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gebundene Wasser geht über 530°C , das übrige unter 530°C weg:

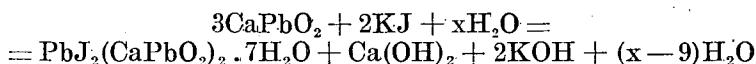


Wenig Erfolg hatten die, die direkte Herstellung der Verbindung bezweckenden Versuche. Im Wasser erwärmt reagierte ein stöchiometrisches Gemisch von $\text{PbJ}_2 + 2\text{CaO} + \text{PbO}$ nur sehr träge. Nach gewisser Zeit erstarrt das Gemisch. Ebenso führte zu keinen Resultaten das Kochen von den folgenden Gemischen:



Zusammenfassung.

Zur Bestimmung des Cyangehaltes der PbSO_4 haltigen gerösteten Erzen wurde die Liebig-Deniges Methode gewählt. Bei der Zugabe von H_2NOH zu den $\text{Ca}(\text{OH})_2$ haltigen Filtrat entsteht mit KJ ein hellgelber kristalliner Niederschlag mit der Zusammensetzung: $\text{Pb}_3\text{Ca}_2\text{J}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Dieser entsteht wahrscheinlich aus dem in der Lösung befindlichen CaPbO_2 nach der Gleichung:



In Alkaliplumbit Lösung entsteht mit KJ kein Niederschlag.

Institute of Organic Chemistry of the University of Szeged. Director: Prof. G. FODOR.

The Synthesis of dl-erythro-3,4-dihydroxyphenylserin (nor-adrenaline carboxylic acid)

G. FODOR and J. KISS

Received Aug. 1949

Rosenmund and Dornsalt (1) prepared dl-3,4-dihydroxyphenylserin-ethylester by addition of protocatechualdehyde and glycolaldehyde and subsequently hydrolysed it to 3,4-dihydroxyphenylserin. Later Dalglish and Mann (2) improving this route facilitated the preparation of the compound.

Lately the biological interest centering on 3,4-dihydroxyphenyl-2-amino-ethanol has increased through Blaschko's recent investigations (3) proving that in the human organism the adrenaline synthesis proceeds through nor-adrenaline. In pathologic cases as observed by Tullar (4) — whose observations were also supported by Holton (5) and Goldenberg (6) — e.g. in the case of adrenal tumors, the equilibrium of nor-adrenaline and adrenaline has practically completely shifted in the direction of the formation of nor-adrenaline. Consequently the next chain-link to investigate is the elucidation of the formation of nor-adrenaline.

Blaschko assumed that nor-adrenaline forms through decarboxylation of dl-3,4-dihydroxyphenylserin. To control this suggestion Blaschko, Holton and Stanley (7) performed different enzymatic decarboxylation experiments with kidney and adrenal gland extracts of guinea-pigs, they could, however, not observe carbon